

**CATIONIC ELECTRODEPOSITION PAINT COMPOSITION**

**Patent number:** JP60060169  
**Publication date:** 1985-04-06  
**Inventor:** SHINOHARA TOSHIO; TOKIDA KAZUYOSHI; NAGAI YOSHINORI  
**Applicant:** DAINIPPON TORYO KK  
**Classification:**  
- **International:** C09D5/44; C09D5/44; (IPC1-7): C09D5/44  
- **European:**  
**Application number:** JP19830168030 19830912  
**Priority number(s):** JP19830168030 19830912

**Report a data error here**

**Abstract of JP60060169**

**PURPOSE:** To provide the titled paint compsn. which does not form pinholes even when applied to zinc alloy-plated steel sheets and gives a coating film having excellent corrosion resistance, by dispersing a cationic thermosetting resin in a specified solvent. **CONSTITUTION:** An org. solvent which contains at least one benzene ring and whose solubility in water (20 deg.C) is 0.01-20%, such as benzyl alcohol, benzyl acetate or toluene, is used. A cationic thermosetting resin (A) [e.g. a cationic thermosetting urethane (or epoxy) resin contg. active hydrogen atoms, amino groups and blocked isocyanate groups], 5-15wt% (based on the quantity of component A) said solvent (B) and an org. acid (C) (e.g. formic, acetic, or lactic acid) in a quantity sufficient to neutralize amino groups in component A, are mixed together. The resulting compsn. is diluted with water to a painting concn., thus obtaining a cationic electrodeposition paint compsn.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-60169

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)4月6日

C 09 D 5/44

6516-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 カチオン型電着塗料組成物

⑮ 特 願 昭58-168030

⑯ 出 願 昭58(1983)9月12日

⑰ 発 明 者	篠 原 稔 雄	横浜市旭区若葉台2-4-501
⑱ 発 明 者	常 田 和 義	横浜市金沢区羽沢町947-1
⑲ 発 明 者	永 井 昌 憲	横浜市神奈川区並木1丁目2-3-401
⑳ 出 願 人	大日本塗料株式会社	大阪市此花区西九条6丁目1番124号
㉑ 代 理 人	弁理士 中 村 稔	外4名

明 細 書

1. 発明の名称 カチオン型電着塗料組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) カチオン型熱硬化性樹脂、該樹脂に対し、  
5.0～15.0重量%の1分子中に少なくとも1個のベンゼン環を有し、かつ水に対する溶解度が0.01～2.0% / 20℃の有機溶剤、及び中和剤としての有機酸からなる組成物を、水で希釈してなるカチオン型電着塗料組成物。
- (2) カチオン型熱硬化性樹脂は、(a)末端にイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーと、1分子中に少なくとも2個の水酸基を有するアミンとの反応生成物中の水酸基と、(b)有機ジイソシアネートと単官能性ブロック化剤との等モル付加反応によつて得られる生成物中のイソシアネート基との反応により得られるカチオン型熱硬化性ウレタン樹脂である、特許請求の範囲第(1)項記載のカチオン型電着塗料組成物。
- (3) カチオン型熱硬化性樹脂は、(1)1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有するエポキシ樹

脂と、1分子中に少なくとも1個の水酸基を有するアミンとの反応生成物中の水酸基と、(b)有機ジイソシアネートと単官能性ブロック化剤との等モル付加反応によつて得られる生成物中のイソシアネート基との反応により得られるカチオン型熱硬化性エポキシ樹脂である、特許請求の範囲第(1)項記載のカチオン型電着塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はカチオン型電着塗料組成物に関する。特に亜鉛を含む合金メッキ皮膜を有する鋼板に、電着塗装した際、ピンホールを発生せず、改良された耐食性を有する塗膜を形成し得るカチオン型電着塗料組成物に関する。

電着塗装方法は、従来からよく知られているように、イオン化された水溶性または水分散性塗料中に被塗物を浸漬し、電極との間に電圧を印加し、被塗物表面で塗料を析出させて塗装する方法である。この方法に使用される電着塗料には、また樹脂本体にカルボン酸を導入しアミン類で中和するアニオン型電着塗料と、樹脂本体にアミノ基を導入

入し酸類で中和するカチオン型電着塗料とがある。前記に於て、特にカチオン型電着塗料は、アニオン型電着塗料に比べて、つきまわり性に優れ、かつ得られる塗膜も素地に対する密着性、耐食性が優れているため、最近では自動車の防錆対策の有力な組成物として汎用されている。

ところで、実際のカチオン型電着塗料方法は、被塗物に150～300Vの電圧を印加して1～5分間通電して塗料を析出させ、その後表面に付着する余剰の塗料を水洗除去したのち、乾燥炉を過して150～200℃の温度で15～30分間焼付けて仕上げるという各種工程からなる。しかし、前記の印加電圧が低いと、複雑な形状の被塗物では塗料のつきまわり性がよくなく、また塗料の析出速度が減じて所定の膜厚を得るのに長時間を必要とし、それ故塗装能率が低下する。従つて、一般には200V以上の高電圧で塗装される。

しかしながら、カチオン型電着塗料を用いて高電圧電着塗装を行なう場合、塗膜面にピンホールが生じ易く、特に被塗物が合金メッキ材料の場合、

例えば亜鉛と鉄合金、亜鉛とニッケル合金等の場合には顕著に現われ、それ故外觀及び耐食性の点から好ましいものではなかつた。

一方、亜鉛を含む合金メッキ皮膜を有する鋼板は、それ自体耐食性に優れているため、自動車用鋼板等としてその使用が増加しつつある。本発明者等はこの合金メッキ材料に対してもピンホールを発生せず、改良された耐食性を付与できる電着塗料を検討した結果、特定の性質を有する溶剤を含有する電着塗料を使用すれば上記欠点が著しく改良されることを見出し本発明に到達した。

それ故、本発明は、特に亜鉛を含む合金メッキ皮膜を有する鋼板を陰極として塗装した場合、ピンホールの発生による塗膜欠陥がなく、かつ耐食性の優れた塗膜を形成し得るカチオン型電着塗料組成物を提供することを目的とするものである。

即ち、本発明は(1)カチオン型熱硬化性樹脂、(2)該樹脂に対し5.0～15.0重量%の1分子中に少なくとも1個のベンゼン環を有し、かつ水に対する溶解度が0.01～20%/20℃である有機

溶剤、及び付中和剤としての有機酸からなる組成物を水で希釈してなる、カチオン型電着塗料組成物に関する。

本発明に使用される前記カチオン型熱硬化性樹脂としては、好ましくは、水酸基とブロックされたイソシアネート基を有するカチオン型熱硬化性ウレタン樹脂あるいはカチオン型熱硬化性エポキシ樹脂等が挙げられる。

さらに詳しくは、前記カチオン型熱硬化性ウレタン樹脂としては、例えば分子中に第3級アミノ基、ブロックされたイソシアネート基、及び活性水素を有するウレタン樹脂である。

前記樹脂は、一般的には例えば末端にイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーと、1分子中に少なくとも2個の水酸基を有する第3級アミンとの反応生成物〔以下反応生成物(a)という〕中の水酸基と、有機ジイソシアネートと単官能性ブロック化剤との等モル付加反応によつて得られる生成物〔以下反応生成物(b)という〕中のイソシアネート基との反応によつて得られる。

前記反応生成物(a)と反応生成物(b)の混合比は、反応生成物(a)中に存在する水酸基の約20～80%が、反応生成物(b)中に存在するイソシアネート基と反応するような割合にすることが好ましい。

尚、この反応は溶剤中に於て、常温～100℃の温度で行なうことが好ましい。

該溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、及び酢酸エステル等の、イソシアネート基に対して不活性で、しかも水との親和性が大きな溶剤が好ましい。

また、前記末端にイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーは、ポリイソシアネートとポリオールを、ポリオール/当量あたり少なくとも1当量、好ましくは約1.5～2.0当量程度のポリイソシアネートを反応させることによつて合成することができる。この反応は上記の不活性溶剤の存在下で行なうことが好ましい。

好適な前記ポリイソシアネートとしては、1分子中に2個のイソシアネート基を有する芳香族あ

るいは脂肪族ポリイソシアネート類、例えばフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、及び前記芳香族ジイソシアネート類の水添物等が挙げられる。

また、好適なポリオールとしては、1分子中に2個の水酸基を有するグリコール類、ポリエーテル類、及びポリエステル類が挙げられる。具体的にはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類；テトラヒドロフラン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等の重合物又は共重合物からなるポリエーテル類；並びに多価アルコールと多価カルボン酸とから公知の方法で合成されるポリエステル類が挙げられる。

該反応生成物(b)を得るに際して用いられる有機ジイソシアネートとしては、前記ポリウレタンポリオールを得る時に用いられたジイソシアネートと同様のものが使用しうる。また、前記単官能性プロック化剤としては、通常プロックイソシアネートの合成に用いられるプロック化剤、例えばフェノール類、アルコール類、ラクタム類、オキシム類、酸アミド類、イミド類、アミン類、イミダゾール類、尿素類、カルバミン酸塩類、イミン類、メルカプタン類、及び亜硫酸塩類等が使用しうる。

尚、前記プロック化剤は、好ましくは200℃以下の解離温度を有するフェノール類、アルコール類、ラクタム類、オキシム類が好ましい。

前記カチオン型熱硬化性エポキシ樹脂は、例えば分子中にアミノ基、プロックされたイソシアネート基、及び活性水素を有するエポキシ樹脂である。

前記樹脂は一般的には例えば、1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と、1分子中に少なくとも1個の水酸基を有するアミ

ついで、前記末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーに、1分子中に少なくとも2個の水酸基を有する第3級アミンを付加反応させる。

前記第3級アミンの量は、ポリウレタンプレポリマー中のイソシアネート基1個あたり、第3級アミン中の水酸基少なくとも1個、好ましくは2個以上の割合で用いる。

該第3級アミンとしては、例えばメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス(2-ヒドロキシプロピル)アミン、エチレンジアミン1モルとプロピレンオキシド4モルとの付加物等、あるいはこれらの4級化物などが用いられる。

かくして反応生成物(a)を得ることができる。

一方、反応生成物(b)は有機ジイソシアネートと単官能性プロック化剤との等モル付加反応、例えば両者を約1:1のモル比で、溶剤中40~110℃の温度で反応させることにより得ることができる。

ンとの反応生成物〔以下反応生成物(I)という〕中の水酸基と、有機ジイソシアネートと単官能性プロック化剤との等モル付加反応によつて得られる反応生成物〔以下反応生成物(II)という〕中のイソシアネート基との反応によつて得られる。

前記反応生成物(I)と反応生成物(II)の混合比は、反応生成物(I)中に存在する水酸基の約20~80%が、反応生成物(II)中に存在するイソシアネート基と反応するような割合にすることが好ましい。

尚、この反応は前述のような不活性溶剤中で、常温~100℃の温度で行なうことが望ましい。

前記エポキシ基を有するエポキシ樹脂は、10以上の1、2-エポキシ当量、すなわち、分子当りの1、2-エポキシ基の平均数が1より大きなエポキシ化合物または混合物、であればいかなるものであつてもよい。

エポキシ基の平均数は、整数である必要はなく、また一般には約4より小さいが、6またはそれ以上の高い値をとつてもよい。

本発明で使用し得るエポキシ樹脂の中には、ビ

スフェノールAの如きポリフェノールのポリグリシジルエーテルが包含される。

これらは、例えば、アルカリの存在下、ポリフェノールをエピクロルヒドリンまたはジクロルヒドリンによりエーテル化することによつて製造される。フェノール性化合物としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)2, 2-プロパン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシ)1, 1'-イソフタン、ビス(4-ヒドロキシ第3級ブチルフェニル)2, 2-プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、1, 5-ジヒドロキシナフタリン、および類似物が挙げられる。またポリフェノールとしては、ノボラック樹脂または同様なポリフェノール樹脂も使用し得る。

また、多価アルコールの脂肪族ポリグリシジルエーテルも適用される。これらは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、グリセロール、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-2, 2-プロパンなどの如き多価アルコールから誘導される。

さらに、多価カルボン酸のポリグリシジルエステルも使用し得る。これらは、エピクロルヒドリンまたは同様の化合物と脂肪族または芳香族多価カルボン酸、例えばシユウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフチレンジカルボン酸、二酸化リノレン酸および類似物との反応によつて製造される。このようにして製造されるものの例としては、ジグリシジルアジベート、およびジグリシジルフタレートが挙げられる。

前記反応生成物(I)は、前記エポキシ樹脂に、1分子中に少なくとも1個の水酸基を有するアミンを付加反応させることにより得ることができる。この反応は、常温〜100℃で、約1〜5時間行なう。

前記アミンの量は、エポキシ樹脂100重量部

当り、約1〜約50重量部のアミンが使用される。

酸アミンとしては、ジエタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジプロパノールアミンなどが用いられる。

一方、反応生成物(II)は、有機ジイソシアネートと単官能性ブロック化剤との等モル付加反応、例えば両者を約1:1のモル比で、溶剤中40〜100℃の温度で反応させることにより得ることができる。

酸生成物(II)を得るに際して用いられる有機ジイソシアネートとしては、芳香族あるいは脂肪族ポリイソシアネート類、例えば前記カチオン型熱硬化性ウレタン樹脂を得るに際して用いられるものが全て使用可能である。

又、前記単官能性ブロック化剤も同様に前記例示のものが使用出来る。

かくして得られたカチオン型熱硬化性樹脂は、例えば酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、クエン酸等の有機酸により樹脂中のアミノ基を中和することにより、水中に分散させる。尚、必要ならば

公知の方法により第3級アミノ基を4級化してもよい。前記中和剤としての酸の量は、樹脂中のアミノ基に対して等モル以下が好ましい。

次に、本発明に使用される、1分子中に少なくとも1個のベンゼン環を有し、かつ水に対する溶解度が0.01〜20g/20℃の性質を有する有機溶剤としては、例えばサリチル酸メチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクタール、フェノール、クレゾール、キシレノール、ベンジルアルコール、アセトフェノン、酢酸ベンジル、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが用いられる。

特に好ましくは、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、キシレン、トルエンである。

本発明者等は1分子中にベンゼン環を有する有機溶剤とピンホールの関係を検討した結果、水に対する溶解度が0.01〜20g/20℃の範囲内にあることが必要であることを知見した。前記範囲に於て、水に対する溶解度が0.01g/20℃未満の場合、ピンホールに対する効果が少ない。逆

に20g/20℃以上の場合には、樹脂中に含まれる溶剤がおのずから少なくなり、しかもピンホールに対する効果も少ない。

前記溶剤のカチオン型熱硬化性樹脂に対する添加量は、樹脂固形分に対して約50～150重量%、好ましくは約70～100重量%である。前記範囲に於て、その添加量が50重量%未満の場合、ピンホールに対してその効果が少ない。一方、150重量%以上の場合、電着塗料組成物中の溶剤量が増加し、水安定性及び電着特性が著しく低下するという欠点がある。

本発明の組成物においては、前記カチオン型熱硬化性樹脂と前記有機溶剤をあらかじめ混合した後、有機酸により中和して水希釈するか、もしくは前記カチオン型熱硬化性樹脂を有機酸により中和した後、前記有機溶剤を添加混合して水希釈する方法により得られたものが特に好ましい。

カチオン型熱硬化性樹脂を中和、水希釈後に前記有機溶剤を添加しても、ピンホールに対する効果は認められるが、その持続性が低下するためあ

まり好ましくない。

本発明のカチオン型電着塗料組成物には、前記以外の成分として必要に応じて少量の水可溶性有機溶剤、着色顔料、体質顔料、防食顔料、硬化促進剤、表面調整剤、消泡剤等の通常塗料組成物に使用される成分を添加混合することが可能である。

前述のようにして得られた本発明のカチオン型電着塗料組成物は、特に亜鉛を含む合金メッキ皮膜を有する鋼板に対して適用することにより、著しく優れた効果を発揮する。

本発明でいう亜鉛を含む合金メッキ皮膜を有する鋼板としては、Zn-Fe又はZn-Niを主成分とする皮膜を有するものである。さらに、メッキ皮膜の加工性、耐食性などの改良を目的として他の成分を添加したものにも有効である。

Zn-Fe合金メッキの場合には、このような他の成分としては、Sn、Cr、Ni、Mg等があり、Zn-Ni合金メッキの場合としては、Fe、Co、Cr、Sn等がある。これらの合金メッキ鋼板は電気メッキ法により得られるが、Zn-Fe合金メッキ

の場合には亜鉛メッキの後に合金化処理を行なうことによつても得られ、この種方法はそれぞれ公知である。（「鉄と鋼」/1980年6月号参照）

例えば、鋼板に熔融亜鉛メッキ板は電気亜鉛メッキを施したのち、加熱処理によつて基地から鉄をメッキ液中に熱拡散させる方法によりZn-Fe合金メッキ鋼板が得られる。また、Zn-Fe合金メッキ鋼板は $Zn^{++}$ 、 $Fe^{++}$ 及びクエン酸を錯化剤として含む硫酸浴からの陰極電解によつて $\alpha_2$ 相から成る合金メッキが得られる。多成分系の合金メッキについてもメッキ浴に必要な金属イオンを添加して、前記に準ずる方法で得られる。合金メッキ皮膜の厚みについては特定する必要はない。

本発明のカチオン型電着塗料組成物は、塗装濃度まで水希釈された後、前記の如き被塗物を陰極として浸漬し、150～300Vの電圧を1～5分間恒電通電して塗装する。ついで150～200℃で15～30分間焼付けることにより、ピンホールのない耐食性に優れた塗膜を得ることができる。

以下、本発明の詳細を実施例により具体的に説明する。

尚「部」又は「g」は「重量部」又は「重量%」をもつて示す。

実施例に先立つて、カチオン型熱硬化性樹脂を次のようにして得た。

#### (a) カチオン型熱硬化性ウレタン樹脂の製造方法

2, 4-トリレンジイソシアネート80g、2, 6-トリレンジイソシアネート20gの混合物87部を60℃で攪拌し、これにポリプロピレングリコール（分子量400）100部をアセトン100部に溶解した溶液を徐々に滴下する。滴下終了後、60℃で3時間反応を行い、ついで温度を40℃に下げ、トリエタノールアミン75部とアセトン40部の混合液を徐々に滴下し、さらに50～60℃で2時間反応を続けて反応生成物(a)を得た。

別例、2, 4-トリレンジイソシアネート80g、2, 6-トリレンジイソシアネート20gの混合物87部を60℃で攪拌しながら、

2-エチルヘキサノール65部をアセトン65部に溶解させた溶液を徐々に滴下し、60℃で3時間反応させ付加反応生成物(b)を得た。

前記反応生成物(b)に付加反応生成物(b)を室温で徐々に滴下し、40℃で2時間、さらに50℃で1時間反応させた。

ついで組成物中のアセトンをエチレングリコールモノエチルエーテルで溶剤置換し、固形分約70重量%のカチオン型熱硬化性ウレタン樹脂(1)を得た。

#### (b) カチオン型熱硬化性エポキシ樹脂の製造方法

450～500のエポキシ当量を有するビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応によつて生成されたエポキシ樹脂〔エポコート1001、シエル化学株式会社製商品名〕500部をアセトン500部に溶解し、ジエタノールアミン125部を50～60℃で滴下し、さらに50～60℃で3時間保持して反応生成物(1)を得た。

別に、2, 4-トリレンジイソシアネート

80部、2, 6-トリレンジイソシアネート20部の混合物87部を60℃で攪拌しながら、2-エチルヘキサノール65部をアセトン65部に溶解させた溶液を徐々に滴下し、60℃で3時間反応させ、付加反応生成物(1)を得た。

前記反応生成物(1)に付加反応生成物(1)を室温で、徐々に滴下し、40℃で2時間、さらに50℃で1時間反応させた。

ついで組成物中のアセトンをエチレングリコールモノエチルエーテルで溶剤置換し、固形分約70重量%のカチオン型熱硬化性エポキシ樹脂(2)を得た。

#### 実施例1

前記カチオン型熱硬化性ウレタン樹脂(1)100部に、ベンジルアルコール4部を添加し、充分混合したのち乳酸6部を加えて中和し、更に酸化ナタン7部、カーボンブラックA5部、錫系触媒10部を添加し、メプルミルで5時間分散した。得られたミルペーストを取り出し加熱残分が20重量%になるよう脱イオン水を添加し、本発明の

ウレタン系カチオン型電着塗料組成物を作製した。熔融メッキ法により得られたZn-Pb(12%)合金メッキ鋼板をリン酸亜鉛処理した被塗物(0.8×50×150mm)を下記の条件で電着塗装を行ない、水洗後、熱風乾燥炉中で180℃20分間加熱し、塗面のピンホール測定と耐食性試験を行なった。

その結果を図-1に示した。

#### 電着塗装条件：

浴温度：29℃

極間距離：15cm

印加電圧：230Vおよび280V

通電時間：2～4分

膜厚：20±1μ

通電方法：全波整流通電

#### 実施例2

前記カチオン型熱硬化性エポキシ樹脂(2)100部に、ベンジルアルコール8部を添加し充分混合したのち乳酸6部を加え、その後実施例1と同様の顔料、添加剤の配合にて本発明のエポキシ系カ

チオン型電着塗料組成物を作製した。電気メッキ法により得られたZn-Pb(25%)合金メッキ鋼板上に実施例1と同様の電着塗装及び焼付条件により塗膜を作製した後比較試験に供した。

その結果を、図-1に示した。

#### 実施例3

前記カチオン型熱硬化性エポキシ樹脂(2)100部に、酢酸ベンジル45部を添加し充分混合したのち乳酸6部を加え、その後実施例1と同様の顔料、添加剤の配合にて本発明のエポキシ系カチオン型電着塗料組成物を作製した。電気メッキ法により得られたZn-Ni(17%)合金メッキ鋼板上に実施例1と同様の電着塗装及び焼付条件により塗膜を作製した後、比較試験に供した。

その結果を、図-1に示した。

#### 実施例4

前記カチオン型熱硬化性ウレタン樹脂(1)100部に、酢酸ベンジル10部を添加し充分混合したのち乳酸6部を加え、その後実施例1と同様の顔料、添加剤の配合にて本発明のウレタン系カチオ

ン型電着塗料組成物を作製した。電気メッキ法により得られたZn-Ni( / 3 多 ) - P<sub>2</sub>( 3 8 多 ) 合金メッキ鋼板上に実施例 / と同様の電着塗装及び焼付条件により塗膜を作製した後比較試験に供した。

その結果を、表 - / に示した。

#### 実施例 5

前記カチオン型熱硬化性ウレタン樹脂(1) / 0 0 部に、キシレン 4 部を添加し充分混合したのち乳酸 6 部を加え、その後実施例 / と同様の顔料添加剤の配合にて本発明のウレタン系カチオン型電着塗料組成物を作製した。

熔融メッキ法により得られたZn-P<sub>2</sub>( / 2 多 ) 合金メッキ鋼板に、実施例 / と同様の電着塗装及び焼付条件により塗膜を作製した後比較試験に供した。

その結果を、表 - / に示した。

#### 実施例 6

前記カチオン型熱硬化性エポキシ樹脂(2) / 0 0 部に、キシレン 7 部を添加し充分混合したのち乳

酸 6 部を加え、その後実施例 / と同様の顔料、添加剤の配合にて本発明のエポキシ系カチオン型電着塗料組成物を作製した。

実施例 5 と同様の合金メッキ鋼板上に実施例 / と同様の電着塗装及び焼付条件により塗膜を作製した後比較試験に供した。

その結果を、表 - / に示した。

#### 実施例 7

前記カチオン型熱硬化性エポキシ樹脂(2) / 0 0 部に、トルエン 7 部を添加し充分混合したのち乳酸 6 部を加え、その後実施例 / と同様の顔料、添加剤の配合にて本発明のエポキシ系カチオン型電着塗料組成物を作製した。実施例 5 と同様の合金メッキ鋼板上に実施例 / と同様の電着塗装及び焼付条件により塗膜を作製した後比較試験に供した。

その結果を、表 - / に示した。

#### 比較例 /

前記カチオン型熱硬化性ウレタン樹脂(1) / 0 0 部に、乳酸 6 部を加え、その後実施例 / と同様の顔料、添加剤の配合にて比較例のウレタン系カチ

オン型電着塗料組成物を作製した。熔融メッキ法により得られたZn-P<sub>2</sub>( / 2 多 ) 合金メッキ鋼板に実施例 / と同様の電着塗装及び焼付条件により塗膜を作製した後比較試験に供した。

その結果を、表 - / に示した。

#### 比較例 2

前記カチオン型熱硬化性エポキシ樹脂(2) / 0 0 部に、乳酸 6 部を加え、実施例 / と同様の顔料、添加剤の配合にて比較例のエポキシ系カチオン型電着塗料組成物を作製した。熔融メッキ法にて得られたZn-P<sub>2</sub>( / 2 多 ) 合金メッキ鋼板に実施例 / と同様の電着塗装及び焼付条件により塗膜を作製した後比較試験に供した。

その結果を表 - / に示した。

#### 比較例 3

前記実施例 2 においてベンジルアルコール 8 部の代りに、エチレングリコールモノフェニルエーテル(溶解度 2 5 多 / 2 0 C ) 8 部を加えた他は、全く同様にして比較例のエポキシ系カチオン型電着塗料組成物を作製し、実施例 2 と同じ被塗物上

に同様の電着塗装及び焼付条件により塗膜を作製した後、比較試験に供した。

その結果を、表 - / に示した。

#### 比較例 4

前記実施例 4 において、酢酸ベンジル / 0 部を 2 0 部に代えた他は、全く同様にして塗膜を作製し、比較試験に供した。

その結果を、表 - / に示した。



表 1 比較試験結果

項 目	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5		実施例 6		実施例 7		比較例 1		比較例 2		比較例 3		比較例 4	
	230V	270V	230V	270V	230V	270V	230V	270V	230V	270V	230V	270V	230V	270V	230V	270V	230V	270V	230V	270V	230V	270V
塗膜電圧																						
塗膜外観 注1) ピンホール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	△	×	×	×	△	×
耐食性 注2)	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×	△	×	×	×	△	×

注 1) ピンホール評価基準：○全くなし △若干発生 ×著しく発生

注 2) 耐食性：JIS-Z-2371 の塩水噴霧試験により試験板の1000時間

後における腐食の状態を次の4段階で評価した。

◎全く異常がない

○附またはフクレが塗膜面積の5%以下

△附またはフクレが塗膜面積の20%以下

×附またはフクレが塗膜面積の20%をこえる

前記比較試験結果より明らかな如く、本発明の塗料組成物から得られた塗膜は、ピンホールの発生がなく、その結果耐食性も著しく優れたものであつた。一方、従来 of 塗料組成物および本発明の範囲外の塗料組成物から得られた塗膜は、特に高電圧印加時のピンホールの発生が著しく、加えて耐食性も非常に劣るものであつた。

平成 2. 8. 23 発行  
手続補正書

平成 2. 5. 14 日

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 58 年特許願第 168030 号(特開昭  
60- 60169 号, 昭和 60 年 4 月 6 日  
発行 公開特許公報 60- 602 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 3 ( 3 )

Int. Cl. '	識別 記号	庁内整理番号
C09D 5/44		6779-4J

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示 昭和58年特許願第168030号

2. 発明の名称 カチオン型電着塗料組成物

3. 補正をする者

事件との関係 出 願 人

名 称 (332) 大日本塗料株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号  
電話(代) 211-8741

氏 名 (5995) 弁理士 中 村



5. 通知の日付 平成2年2月27日

6. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書第2頁18行目「また」を削除する。

(2) 同書第17頁4行目「熔融亜鉛メッキ板は」を削除  
する。

方式  
審査

